

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-160427

(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl. H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 2000-288872

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 22.09.2000

(72)Inventor : MIKOSHIBA SATOSHI
SUMINO HIROYASU
YONEZU MAKI
HAYASE SHUJI

(30)Priority

Priority number : 11269762 Priority date : 24.09.1999 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTE COMPOSITION, PHOTSENSITIZATION TYPE SOLAR BATTERY AND MANUFACTURING METHOD OF PHOTSENSITIZATION TYPE SOLAR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrolyte composition in which energy conversion efficiency of solar battery can be improved, and further, in which a high energy conversion efficiency can be obtained when the solar battery is used in the environment of higher temperatures.

SOLUTION: The electrolyte is equipped with an electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt selected from the group composed of 1- methyl-3-propylimidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropylimidazolium iodide, 1- methyl-3-butylimidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutylimidazolium iodide and 1-methyl-3-s-butylimidazolium iodide, halogen-containing compound and a compound which contains at least one kind of element selected from the group composed of N, P and S and which is possible to form an onium salt with the halogen-containing compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-160427

(P2001-160427A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-288872(P2000-288872)
(22) 出願日 平成12年9月22日 (2000.9.22)
(31) 優先権主張番号 特願平11-269762
(32) 優先日 平成11年9月24日 (1999.9.24)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72) 発明者 御子柴 智
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72) 発明者 角野 裕康
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(74) 代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質組成物、光増感型太陽電池及び光増感型太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 太陽電池のエネルギー変換効率を向上することができ、さらに太陽電池を高温環境下で使用した際にも高いエネルギー変換効率を得ることが可能な電解質組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、ハロゲン含有化合物と、前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、

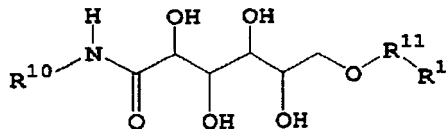
前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解され、かつ前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備することを特徴とする電解質組成物。

【請求項2】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物は、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基及びフォスフィン基(−PH₂)よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基を有することを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【請求項3】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物は、トリス-2アミノエチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリビニルフェニルジフェニルホスフィン、1,2-フェニレンビスホスフィン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、ビス(メチルチオ)メタン、1, 1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン、(ジ)*

但し、前記化2において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R⁵は2価の有機基で、前記R⁶は1価の有機基で、前記R⁷は2価の有機基で、前記R⁸は1価の有機基で、前記R⁹は2価の有機基である。

【化3】



但し、前記化3において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹⁰は1価の有機基で、前記R¹¹は2価の有機基である。

* エチルスルフィド、ポリビニルフェニルフェニルチオエーテル及びエチル(ビスエチルチオ)アセテートよりなる群から選択される1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【請求項4】 さらに有機溶媒が含有されていることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【請求項5】 前記有機溶媒の含有量が65重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の電解質組成物。

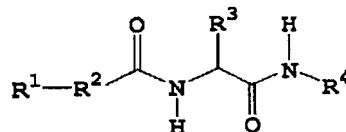
【請求項6】 さらに水が含有されていることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【請求項7】 水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に10重量%以下であることを特徴とする請求項6記載の電解質組成物。

【請求項8】 水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に0.01重量%以上、10重量%以下であることを特徴とする請求項6記載の電解質組成物。

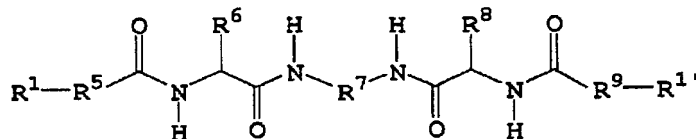
【請求項9】 前記ハロゲン含有化合物は、下記化1～化7に示す化合物より選ばれる少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【化1】

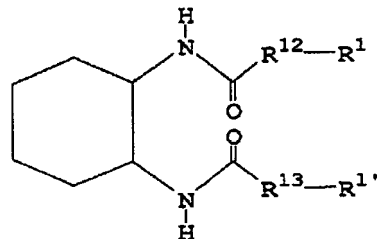


但し、前記化1において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R²は2価の有機基で、前記R³は1価の有機基で、前記R⁴は1価の有機基である。

【化2】

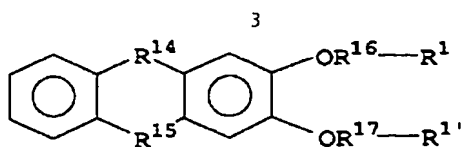


【化4】



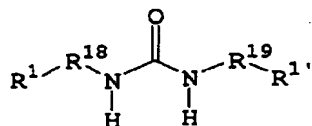
但し、前記化4において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹²は2価の有機基で、前記R¹³は2価の有機基である。

【化5】



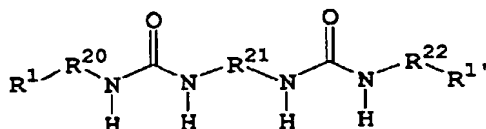
但し、前記化5において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1''}は-(C=O)-または-CH-で、前記R^{1'''}は-(C=O)-または-CH-で、前記R^{1''''}は2価の有機基で、前記R^{1'''''}は2価の有機基である。

【化6】



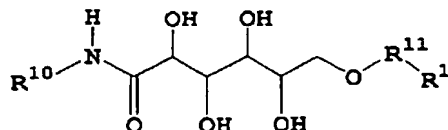
但し、前記化6において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1''}は2価の有機基で、前記R^{1'''}は2価の有機基である。

【化7】



但し、前記化9において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1''}は2価の有機基で、前記R^{1'''}は1価の有機基で、前記R^{1''''}は2価の有機基で、前記R^{1'''''}は1価の有機基で、前記R^{1''''''}は2価の有機基である。

【化10】



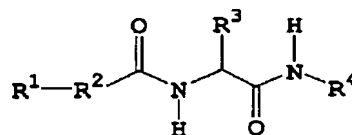
但し、前記化10において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は1価の有機基で、前記R^{1''}は2価の有機基である。

【化11】

*但し、前記化7において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1''}は2価の有機基で、前記R^{1'''}は1価の有機基で、前記R^{1''''}は2価の有機基である。

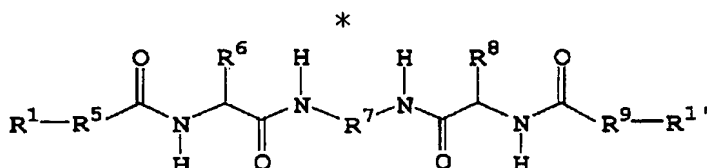
【請求項10】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物は、下記化8～化14に示される化合物より選ばれる少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

10 【化8】

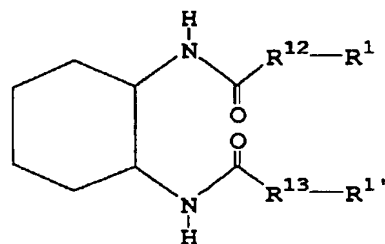


但し、前記化8において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R²は2価の有機基で、前記R³は1価の有機基で、前記R⁴は1価の有機基である。

20 【化9】

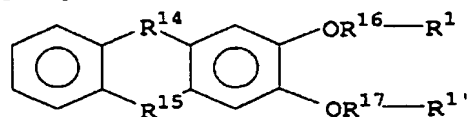


*



但し、前記化11において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1''}は2価の有機基で、前記R^{1'''}は2価の有機基である。

【化12】



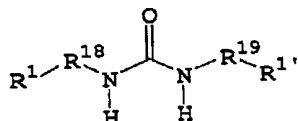
50 但し、前記化12において、前記R¹は、N、P及びS

(4)

5

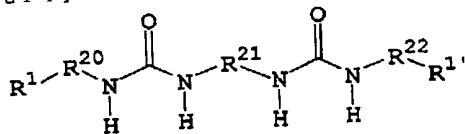
よりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R¹⁴は-(C=O)-または-CH-で、前記R¹⁵は-(C=O)-または-CH-で、前記R¹⁶は2価の有機基で、前記R¹⁷は2価の有機基である。

【化13】



但し、前記化13において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R¹⁸は2価の有機基で、前記R¹⁹は2価の有機基である。

【化14】



但し、前記化14において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R²⁰は2価の有機基で、前記R²¹は1価の有機基で、前記R²²は2価の有機基である。

【請求項11】 表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、

前記n型半導体電極と対向する対向基板と、
前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、

N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体と、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質とを含有し、かつ前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池。

【請求項12】 前記ハロゲン含有化合物は、1分子当りのハロゲン原子数が2つの有機ハロゲン化物であるこ

とを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項13】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物は、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基及びフォスフィン基(-PH₂)よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基を有することを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項14】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物は、トリス-2アミノエチルアミン、ポリジアルキルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリビニルフェニルジフェニルホスフィン、1,2-フェニレンビスホスフィン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、ビス(メチルチオ)メタン、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン、(ジ)エチルスルフィド、ポリビニルフェニルフェニルチオエーテル及びエチル(ビスエチルチオ)アセテートよりなる群から選択される1種以上の化合物であることを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項15】 前記ゲル電解質は、さらに有機溶媒を含有することを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項16】 前記ゲル電解質中の前記有機溶媒の含有量は、65重量%以下であることを特徴とする請求項15記載の光増感型太陽電池。

【請求項17】 前記ゲル電解質中の前記有機溶媒の含有量は、1重量%以上、20重量%以下であることを特徴とする請求項15記載の光増感型太陽電池。

【請求項18】 前記ゲル電解質は、さらに水を含有することを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項19】 前記ゲル電解質中の水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に10重量%以下であることを特徴とする請求項18記載の光増感型太陽電池。

【請求項20】 前記ゲル電解質中の水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に0.01重量%以上、10重量%以下であることを特徴とする請求項18記載の光増感型太陽電池。

【請求項21】 前記ゲル電解質中の水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に0.5重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする請求項18記載の光増感型太陽電池。

【請求項22】 前記ハロゲン含有化合物は、前記化1~化7に示す化合物より選ばれる少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

10

20

30

40

50

【請求項23】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物は、前記化8～化14に示される化合物より選ばれる少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項1記載の光増感型太陽電池。

【請求項24】 表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質を具備する光増感型太陽電池の製造方法であって、

1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備する電解質組成物を、前記n型半導体電極と前記導電膜との間に存在する空隙に注入すると共に前記n型半導体電極に浸透させる工程と、前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物と前記ハロゲン含有化合物とからオニウム塩の重合体を形成することにより前記電解質組成物をゲル化させて前記ゲル状電解質を得る工程とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池の製造方法。

【請求項25】 前記ゲル化の際に50～200℃の熱処理を施すことを特徴とする請求項24記載の光増感型太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解質組成物、この電解質組成物を用いた光増感型太陽電池並びに前記電解質組成物を用いる光増感型太陽電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 光増感型太陽電池の一般的な構造が、特開平1-220380に記載されている。この太陽電池は、金属酸化物の微粒子からなる透明半導体層の表面に色素を担持させたものから構成された電極（酸化物電極）と、この電極と対向する透明電極と、前記電極間に介在される液状のキャリア移動層とを備える。このような太陽電池は、キャリア移動層が液状であるため、湿式方式の光増感型太陽電池と呼ばれる。

【0003】 前記光増感型太陽電池は以下の過程を経て

動作する。すなわち、透明電極側より入射した光が、透明半導体層表面に担持された色素に到達し、この色素を励起する。励起した色素はすみやかに透明半導体層へ電子を渡す。一方、電子を失うことによって正に帯電した色素は、キャリア移動層から拡散してきたイオンから電子を受け取り電氣的に中和される。電子を渡したイオンは透明電極に拡散し、電子を受け取る。この酸化物電極とこれに対向する透明電極をそれぞれ負極、正極とすることにより湿式光増感型太陽電池が作動する。

【0004】 湿式光増感型太陽電池では低分子の溶媒を使用する。この液漏れを防ぐためにシールドを厳重に行う必要がある。しかし、長い年月の間シールドを維持するのは困難であり、溶媒分子の蒸発や液漏れによる溶媒消失によって、素子機能の劣化と環境に対する影響が心配される。このようなことから、液状のキャリア移動層の代わりに、低分子溶媒を含まないイオン伝導性の固体電解質あるいは電子伝導性の固体有機物質などを用いることが提案されている。このような太陽電池は、全固体光増感型太陽電池と呼ばれる。

【0005】 これら固体光増感型太陽電池では、液漏の恐れはないが、新たな問題点が生じている。すなわち、電気抵抗が増加すると共に、表面積が大きいTiO₂粒子間への固体電解質の侵入不足によってTiO₂と電解質とのコンタクトが不足するため、エネルギー変換効率低下する。また、半導体電極と固体伝導材料の熱膨張係数が異なるために熱サイクルにおいて半導体電極と固体伝導材料の接合界面がはがれやすく、そのためのエネルギー変換効率の劣化が生じている。

【0006】 以上説明したように、湿式の光増感型太陽電池は、液状のキャリア移動層の漏洩並びに溶媒の消失という問題点を有する。一方、全固体光増感型太陽電池は、電気抵抗の増大、コンタクト不足並びに熱サイクルにおける半導体電極と固体伝導材料の接合界面がはがれという問題点を有する。

【0007】 このようなことから、ゲル状電解質を備える光増感型太陽電池が提案されている。このゲル状電解質は、ヨウ素及びヨウ化物からなる電解質と、前記電解質が溶解される有機溶媒と、ゲル化剤とを含有する。つまり、前記ゲル状電解質においては、ヨウ素が溶解される溶媒が有機溶媒のみからなる。

【0008】 しかしながら、有機溶媒は、太陽電池の封止部を通して外部に逃散しやすいため、前記組成を有するゲル状電解質を備える光増感型太陽電池は、有機溶媒の揮発によりゲル電解質の組成が変質し、エネルギー変換効率低下するという問題点を有する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、新規な電解質を用いることによって、太陽電池のエネルギー変換効率を向上することができ、さらに太陽電池を高温環境下で使用した際にも高いエネルギー変換効率を得ることが

可能な電解質組成物、光増感型太陽電池及び光増感型太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解され、かつ前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備することを特徴とするものである。

【0011】本発明に係る光増感型太陽電池は、表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体と、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質とを含有し、かつ前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0012】本発明に係る光増感型太陽電池の製造方法は、表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質を具備する光増感型太陽電池の製造方法であって、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備する電解質組成物を、前記n型半導体電極

と前記導電膜との間に存在する間隙に注入すると共に前記n型半導体電極に浸透させる工程と、前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物と前記ハロゲン含有化合物とからオニウム塩の重合体を形成することにより前記電解質組成物をゲル化させて前記ゲル状電解質を得る工程とを具備することを特徴とするものである。

【0013】また、本発明によれば、可逆的な酸化還元対を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解され、かつ前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の窒素含有基を有する化合物とを具備することを特徴とする電解質組成物が提供される。

【0014】さらに、本発明によれば、表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の窒素含有基を有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体と、可逆的な酸化還元対を含む電解質とを含有し、かつ前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池が提供される。

【0015】さらに、本発明によれば、表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質を具備する光増感型太陽電池の製造方法であって、可逆的な酸化還元対を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の窒素含有基を有する化合物とを具備する電解質組成物を、前記n型半導体電極と前記導電膜との間に存在する間隙に注入すると共に前記n型半導体電極に浸透させる工程と、前記窒素含有基を有する化合物と前記ハロゲン含有化合物とからオニウム塩の重合体を形成することにより前記電解質組成物をゲル化させて前記ゲル状電解質を得る工程とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池の製造方法が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に係る電解質組成物は、下記化15に示される1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備する電解質組成物を、前記n型半導体電極

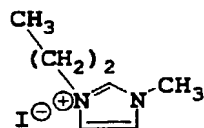
11

ミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解され、かつ前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Aを含む化合物とを具備する。

【0017】なお、前記電解質は、液体の形態を有する。

【0018】

【化15】



【0019】前記イミダゾリウム塩は、-20℃付近まで結晶化がほとんど生じず、かつ200℃付近まで分解しない化合物である。つまり、前記イミダゾリウム塩は、-20℃～200℃の範囲内で液体の形態をとることができる。

【0020】この電解質組成物は、例えば、前記電解質に前記化合物及び前記ハロゲン含有化合物を溶解させることにより調製される。前記電解質組成物は、液体状である。また、前記電解質に前記元素Aを含む化合物を溶解させることにより電解質Aを調製し、かつ前記電解質に前記ハロゲン含有化合物を溶解させることにより電解質Bを調製し、得られた電解質Aと電解質Bを保管する。保管された電解質Aと電解質Bを必要な時に混合し、得られた混合電解質を電解質組成物として使用することが可能である。

【0021】前記電解質は、可逆的な酸化還元対を含むことが好ましい。

【0022】前記可逆的な酸化還元対は、例えば、ヨウ素(I₂)とヨウ化物の混合物、ヨウ化物、臭化物、ハイドロキノン、TCNQ錯体等から供給することができる。特に、ヨウ素とヨウ化物の混合物から供給されるI⁻とI₂からなる酸化還元対が好ましい。

【0023】前記酸化還元対は、後述する色素の酸化電位よりも0.1～0.6V小さい酸化還元電位を示すことが望ましい。色素の酸化電位よりも0.1～0.6V小さい酸化還元電位を示す酸化還元対は、例えばI⁻のような還元種が、酸化された色素から正孔を受け取ることができる。この酸化還元対を含有する電解質によって、n型半導体電極と導電膜間の電荷輸送の速度を早くすることができると共に、開放端電圧を高くすることができる。

【0024】前記電解質組成物は、さらにヨウ化物を含

12

有していても良い。前記ヨウ化物としては、例えば、アルカリ金属のヨウ化物、有機化合物のヨウ化物、ヨウ化物の溶融塩等を挙げることができる。

【0025】前記ヨウ化物の溶融塩としては、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、第4級アンモニウム塩、ピロリジニウム塩、ピラゾリジニウム塩、イソチアゾリジニウム塩、イソオキサゾリジニウム塩等の複素環含窒素化合物のヨウ化物を使用することができる。

【0026】前記ヨウ化物の溶融塩としては、例えば、1,1-ジメチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ベンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソベンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソヘキシル(分岐)イミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾールアイオダイド、1-エチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-プロピル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ピロリジニウムアイオダイド等を挙げることができる。前記ヨウ化物の溶融塩には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0027】前記電解質組成物は、有機溶媒を含有することができる。有機溶媒を含有する電解質組成物は、粘度を下げるため、n型半導体電極へ浸透されやすい。

【0028】前記有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテルとしてテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど、鎖状エーテルとしてジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが挙げられる。前記有機溶媒には、前述した種類の中から選ばれる少なくとも1種類を使用することができる。

【0029】前記電解質組成物中の有機溶媒の含有量は、65重量%以下にすることが好ましい。有機溶媒の含有量が65重量%を超えると、ゲル電解質の変質が顕著に生じる恐れがあると共に、元素A含有化合物のような架橋剤が溶媒に溶けきらずに電解質組成物中に析出する恐れがある。有機溶媒の含有量は、1重量%以上、20重量%以下にすることが好ましい。

【0030】前記電解質組成物は、水を含有することが好ましい。水を含有する電解質組成物は、光増感型太陽電池のエネルギー変換効率をより高くすることができる。

【0031】前記電解質組成物中の水の含有量は、前記

イミダゾリウム塩と前記水との合計量を100重量%とした際に10重量%以下にすることが好ましい。水の含有量のさらに好ましい範囲は、前記イミダゾリウム塩と前記水との合計量を100重量%とした際に0.01重量%以上、10重量%以下で、最も好ましい範囲は前記合計量100重量%に対して0.5重量%以上、5重量%以下である。

【0032】次いで、ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Aを含む化合物につ

いて説明する。
【0033】前記元素Aを含有する化合物においては、元素Aを含有する基を1分子当たり2つ以上持つことが好ましい。1分子中に存在する元素A含有基を同一種類にしても良いが、1分子中に互いに異なる2種類以上の元素A含有基を持っていても良い。1分子当りの元素A含有基の数が1個であると、前記元素A含有化合物と前記ハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体の重合度が低くなって電解質組成物のゲル化が困難になる恐れがある。1分子当りの元素A含有基数のより好

ましい範囲は、2以上、1,000,000以下である。
【0034】前記元素A含有化合物の形態は、例えば、モノマー、オリゴマー、ポリマー等にすることができる。

【0035】前記元素A含有化合物としては、例えば、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子Aを含む置換基を主鎖または側鎖に持つものなどを挙げることができる。原子A含有置換基の位置は、目的とする重合体を得られる限り、特に限定されない。

【0036】前記元素A含有化合物の主鎖の骨格は、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート等にすることができる。

【0037】前記置換基としては、例えば、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、フォスフィン基(PH₂-)及び含窒素複素環化合物から導かれる基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基を使用することができる。前記元素A含有化合物は、1分子中に存在する置換基を同一種類にしても良いが、1分子中に互いに異なる2種類以上の置換基を持っていても良い。中でも、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基が好ましい。

【0038】前記1級アミノ基、前記2級アミノ基及び前記3級アミノ基が包含される3級窒素としては、例えば、アミノ基、N-メチルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N、N-ジプロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N、N-ジブチルアミノ基

等を挙げることができる。

【0039】前記含窒素複素環置換基としては、例えば、ピロイル基、イミダゾイル基、ピラゾイル基、イソチアゾイル基、イソオキサゾイル基、ビリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドイル基、インドイル基、イソアゾイル基、プリニル基、クイノリジニル基、イソクイノイル基、クイノイル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサキニル基、キノアキサゾリニル基、シノニル基、フェリジニル基、カルバソール基、カルボリニル基、フェナンチリジニル基、アクチリニル基、ペリミジニル基、フェナンシロニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フィラザニル基、フェノキサジニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラリゾリジニル基、ピラゾリニル基、ビペリジニル基、ビペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルフォリニル基、1-メチルイミダゾイル基、1-エチルイミダゾイル基、1-プロピルイミダゾイル基等を挙げることができる。また、前記置換基として、前述した種類の中から選ばれる1種類以上の含窒素複素環置換基から構成されるスピロ環体、前述した種類の中から選ばれる2種類以上の含窒素複素環置換基の集合体(ヘテロ環集合体)などを用いても良い。

【0040】Nを含有する化合物としては、例えば、ポリビニルイミダゾール、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリベンズイミダゾール、ビビリジル、タービリジル、ポリビニルピロール、1,3,5-トリス(3-ジメチルアミノ)プロピルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、トリス-2-アミノエチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート等を挙げることができる。前記化合物には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。中でも、トリス-2-アミノエチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレートが好ましい。

【0041】Pを含有する化合物としては、例えば、フォスフィン基を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー等を挙げることができる。具体的には、ポリビニルフェニルジフェニルホスフィン、1,2-フェニレンビスホスフィン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン等を挙げることができる。前記化合物には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0042】Sを含有する化合物としては、例えば、チオエーテル構造を含むものを挙げることができる。具体的には、ビス(メチルチオ)メタン、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン、(ジ)エチルスルフィド、ポリビニルフェニルフェニルチオエーテル、エチル(ビスエチルチオ)アセテート等を挙げることができる。前記化合物には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0043】前記元素A含有化合物と重合体を形成するハロゲン含有化合物としては、有機ハロゲン化物が好ましい。

【0044】ハロゲン含有化合物は、1分子当りのハロゲン原子数を2以上にすることが好ましい。このような化合物においては、1分子中に異なる種類のハロゲン原子を存在させ、ハロゲン原子数の総量を2以上としても良いが、1分子中に1種類のハロゲン原子を2つ以上存在させても良い。1分子当りのハロゲン原子数が1個であると、前記オニウム塩と前記ハロゲン含有化合物から得られる重合体の重合度が低くなって電解質組成物のゲル化が困難になる恐れがある。1分子当りのハロゲン原子数のより好ましい範囲は、2以上、1,000,000以下である。

【0045】1分子当りのハロゲン原子数が2以上であるハロゲン含有化合物としては、例えば、ジブロモメタン、ジブロモエタン、ジブロモプロパン、ジブロモブタン、ジブロモペンタン、ジブロモヘキサン、ジブロモヘプタン、ジブロモオクタン、ジブロモノナン、ジブロモデカン、ジブロモウンデカン、ジブロモドデカン、ジブロモトリデカン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、ジクロロブタン、ジクロロペンタン、ジクロロヘキサン、ジクロロヘプタン、ジクロロオクタン、ジクロロノナン、ジクロロデカン、ジクロロウンデカン、ジクロロドデカン、ジクロロトリデカン、ジヨードメタン、ジヨードエタン、ジヨードプロパン、ジヨードブタン、ジヨードペンタン、ジヨードヘキサン、ジヨードヘプタン、ジヨードオクタン、ジヨードノナン、ジヨードデカン、ジヨードウンデカン、ジヨードドデカン、ジヨードトリデカン、1,2,4,5-テトラキスプロモメチルベンゼン、エビクロロヒドリンオリゴマー、エビプロモヒドリンオリゴマー、ヘキサプロモシクロドデカン、トリス(3,3-ジプロモ-2-プロモプロピル)イソシアヌル酸、1,2,3-トリプロモプロパン、ジヨードパーフルオロエタン、ジヨードパーフルオロプロパン、ジヨードパーフルオロヘキサン、ポリエビクロロヒドリン、ポリエビクロロヒドリンとポリエチレンエーテルとの共重合体、ポリエビプロモヒドリン及びポリ塩化ビニルなどの多官能ハロゲン化物を挙げることができる。前記ハロゲン含有化合物としては、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上の有機ハロゲン化物を使用することができる。中でも、1分子当り

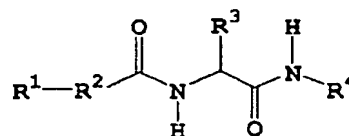
のハロゲン原子数が2つの有機ハロゲン化物が好ましい。

【0046】本発明においては、前記元素A含有化合物として下記化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、あるいはハロゲン含有化合物として下記化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用することができる。また、下記化16～化22に示される元素A含有化合物と、下記化16～化22に示されるハロゲン含有化合物の双方を電解質組成物中に含有させても良い。

【0047】下記化16～化22に示される化合物を有機溶媒やその他の液体中に0.1%～数%導入すると前記化合物中のアミド結合または尿素結合に含まれる水素原子による水素結合によって自己組織化をおこし、前記液体をゲル化させる。このゲル物質は、通常物理ゲルと呼ばれる。水素結合を生じる結合はアミド結合及び尿素結合に限らず、その他の結合に含有される水素原子によっても水素結合を生じさせることが可能であるが、ゲル化能力は尿素結合がもっとも強いために尿素結合を持つ化合物が望ましい。本発明に係る電解質組成物中に元素A含有化合物として下記の化16～22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を含有させるか、ハロゲン含有化合物として下記化16～22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を含有させるか、元素A含有化合物及びハロゲン含有化合物として下記化16～22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物をそれぞれ含有させる。このような電解質組成物の粘度を加熱により低下させた後、冷却すると、化合物間の物理的な相互作用、つまり化合物の自己組織化が生じると共に、前記元素A含有化合物と前記ハロゲン含有化合物がこれらの化合物に含まれる随時付加反応性官能基により付加反応を生じ、重合体を形成するため、前記電解質組成物がゲル化する。このようなゲル状電解質は、化学結合で形成された重合体をゲル化剤として含むと共にこの重合体間に物理的な相互作用が生じているため、温度上昇に伴ってゲルが相転移してゾル状または液状となるのを回避することができ、温度上昇が生じた際にもゲル状態が維持される安定性の高いゲルを得ることができる。また、重合体の量が少なくてもゲル化を生じるため、ゲル電解質の電気導電性を向上することができる。

【0048】

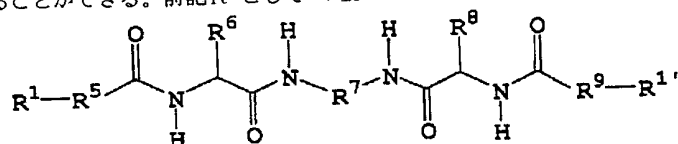
【化16】



【0049】但し、前記化16において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子

を含む有機基で、前記R²は2価の有機基で、前記R³は1価の有機基で、前記R⁴は1価の有機基である。

【0050】前記置換基については前述したのと同様なものを使用することができる。前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した種類の有機ハロゲン化物から導かれる基を使用することができる。前記R³及び前記R⁴である1価の有機基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコデシル基等を挙げることができる。前記R³として *10



【0053】但し、前記化17において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R²は2価の有機基で、前記R³は1価の有機基で、前記R⁴は2価の有機基で、前記R⁵は1価の有機基で、前記R⁶は2価の有機基である。

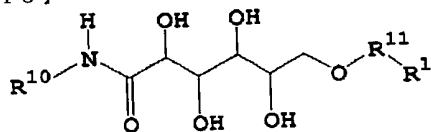
【0054】前記R¹を前記置換基とした際、前記R^{1'}は前記置換基にする。一方、前記R¹を前記有機基とした際、前記R^{1'}は前記有機基にする。前記R¹と前記R^{1'}との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0055】前記R⁶および前記R⁸である1価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R⁶及び前記R⁸は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0056】前記R⁵、前記R⁷および前記R⁹である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R⁵、前記R⁷及び前記R⁹は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0057】

【化18】



【0058】但し、前記化18において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種

*は、s-ブチル基が好ましい。また、前記R⁴としては、オクタデシル基が好ましい。前記R³及び前記R⁴は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0051】前記R²である2価の有機基としては、例えば、オキシド、メチレンオキシド等を挙げることができる。中でも、メチレンオキシドが好ましい。

【0052】

【化17】

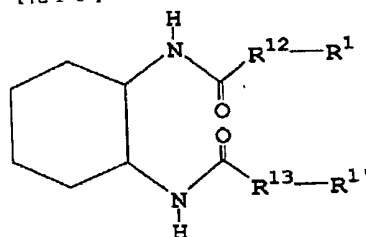
類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹⁰は1価の有機基で、前記R¹¹は2価の有機基である。

【0059】前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0060】前記R¹⁰である1価の有機基並びに前記R¹¹である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものをそれぞれ使用することができる。前記R¹⁰及び前記R¹¹は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0061】

【化19】



【0062】但し、前記化19において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹²は2価の有機基で、前記R¹³は2価の有機基である。

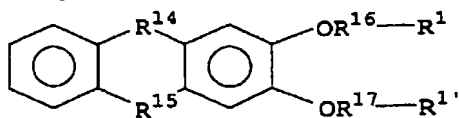
【0063】前記R¹を前記置換基とした際、前記R^{1'}は前記置換基にする。一方、前記R¹を前記有機基とした際、前記R^{1'}は前記有機基にする。前記R¹と前記R^{1'}との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様な

ものを使用することができる。

【0064】前記 R^{12} および前記 R^{13} である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記 R^{12} 及び前記 R^{13} は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものであっても良い。

【0065】

【化20】



【0066】但し、前記化20において、前記 R^1 は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記 $R^{1'}$ は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記 R^{14} は $-(C=O)-$ または $-CH-$ で、前記 R^{15} は $-(C=O)-$ または $-CH-$ で、前記 R^{16} は2価の有機基で、前記 R^{17} は2価の有機基である。

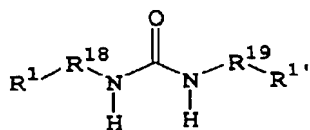
【0067】前記 R^1 を前記置換基とした際、前記 $R^{1'}$ は前記置換基にする。一方、前記 R^1 を前記有機基とした際、前記 $R^{1'}$ は前記有機基にする。前記 R^1 と前記 $R^{1'}$ との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0068】前記 R^{14} および前記 R^{15} は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。

【0069】前記 R^{16} および前記 R^{17} である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記 R^{16} 及び前記 R^{17} は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものであっても良い。

【0070】

【化21】



【0071】但し、前記化21において、前記 R^1 は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記 $R^{1'}$ は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記 R^{18} は2価の有機基で、前記 R^{19} は2価の有機基であ

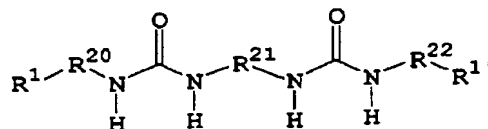
る。

【0072】前記 R^1 を前記置換基とした際、前記 $R^{1'}$ は前記置換基にする。一方、前記 R^1 を前記有機基とした際、前記 $R^{1'}$ は前記有機基にする。前記 R^1 と前記 $R^{1'}$ との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0073】前記 R^{18} および前記 R^{19} である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記 R^{18} 及び前記 R^{19} は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものであっても良い。

【0074】

【化22】



【0075】但し、前記化22において、前記 R^1 は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記 $R^{1'}$ は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記 R^{20} は2価の有機基で、前記 R^{21} は1価の有機基で、前記 R^{22} は2価の有機基である。

【0076】前記 R^1 を前記置換基とした際、前記 $R^{1'}$ は前記置換基にする。一方、前記 R^1 を前記有機基とした際、前記 $R^{1'}$ は前記有機基にする。前記 R^1 と前記 $R^{1'}$ との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0077】前記 R^{21} である1価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記 R^{21} は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものであっても良い。

【0078】前記 R^{20} および前記 R^{22} である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記 R^{20} 及び前記 R^{22} は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものであっても良い。

【0079】次いで、本発明に係る電解質組成物を用いる光増感型太陽電池及び前記太陽電池の製造方法について説明する。

【0080】本発明に係る光増感型太陽電池は、光受光面を有する基板と、前記基板の内面に形成される透明導電膜と、前記透明導電膜に形成され、かつ表面に色素が

吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板及び前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜を有する対向電極と、前記対向電極の前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質とを具備する。前記ゲル状電解質は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Aを含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体と、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも*

* 1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質とを含有する。

【0081】以下、前記ゲル状電解質、前記透明導電膜、前記n型半導体電極、前記色素、前記対向基板及び前記導電膜について説明する。

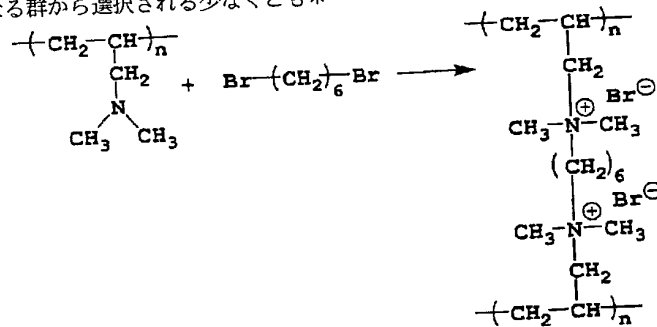
【0082】1)ゲル状電解質

このゲル状電解質は、本発明に係る電解質組成物中の前記元素A含有化合物と前記ハロゲン含有化合物とを例えば付加反応により重合させて前記電解質組成物をゲル化させることにより得られる。

【0083】この重合反応の一例を下記化23～化25に示す。

【0084】

【化23】

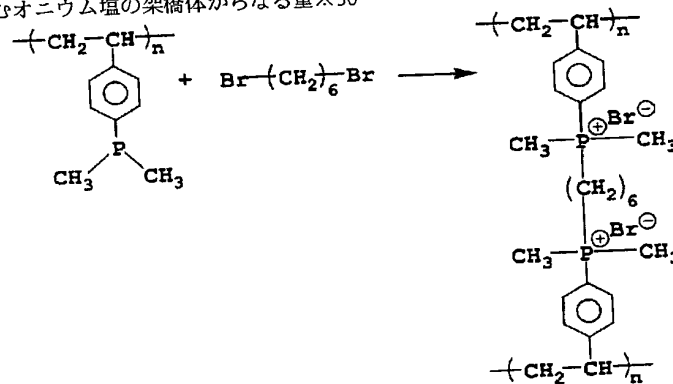


【0085】前記化23に示す反応式は、窒素原子を含有する原子団を1分子当たり2以上有する化合物であるポリジメチルアリルアミンと1分子当たりの臭素原子数が2つの有機臭化物である1, 6-ジブロモベンゼンとの付加反応により、Nを含むオニウム塩の架橋体からなる重

※ 合体を合成する反応を示す。なお、nは2以上の自然数を示す。

【0086】

【化24】

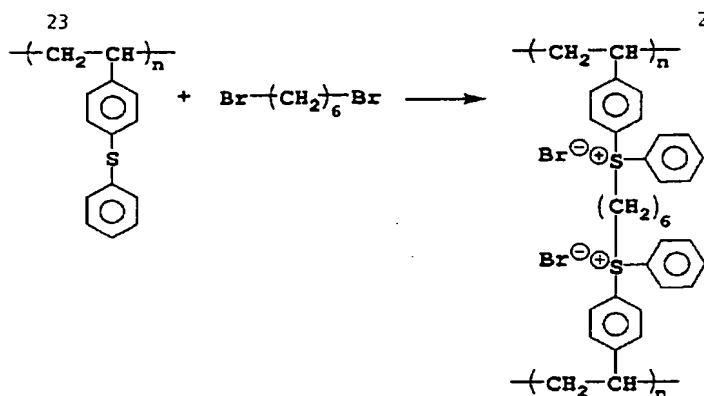


【0087】前記化24に示す反応式は、リン原子を含有する原子団を1分子当たり2以上有する化合物であるポリ(フェニルジメチルホスフィン)と1分子当たりの臭素原子数が2つの有機臭化物である1, 6-ジブロモベンゼンとの付加反応により、Pを含むオニウム塩の架橋体

からなる重合体を合成する反応を示す。なお、nは2以上の自然数を示す。

【0088】

【化25】



【0089】前記化25に示す反応式は、硫黄原子を含有する原子団を1分子当り2以上有する化合物であるポリ(ジフェニルスルフィド)と1分子当りの臭素原子数が2つの有機臭化物である1,6-ジブロモベンゼンとの付加反応により、Sを含むオニウム塩の架橋体からなる重合体を合成する反応を示す。なお、nは2以上の自然数を示す。

【0090】前記元素A含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、前記ハロゲン含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、前記元素A含有化合物及び前記ハロゲン含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物をそれぞれ使用することによって、オニウム塩の架橋体からなる重合体間に物理的な結合である自己組織化による結合を生じさせることができる。その結果、ゲル状電解質の高温での形態安定性をより高めることができる。また、少量の重合体でゲル化を生じさせることができるため、ゲル状電解質中の重合体含有量を低減することができ、ゲル状電解質の電気伝導性を高くすることができる。

【0091】2) 透明導電膜

前記透明導電膜は、可視光領域の吸収が少なく、かつ導電性を有することが好ましい。かかる透明導電膜には、フッ素あるいはインジウムなどがドーパされた酸化スズ膜、フッ素あるいはインジウムなどがドーパされた酸化亜鉛膜などが好ましい。また、伝導性向上させて抵抗の上昇を防ぐ観点から、前記透明導電膜と併用して低抵抗な金属マトリクスを配線することが望ましい。

【0092】3) n型半導体電極

n型半導体電極は、可視光領域の吸収が少ない透明な半導体から構成することが望ましい。かかる半導体としては、金属酸化物半導体が好ましい。具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンあるいはタングステンなどの遷移金属の酸化物、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 MgTiO_3 、 SrNb_2

O_3 のようなペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物または酸化物混合物、 GaN などを挙げることができる。

【0093】前記n型半導体電極の表面に吸着される色素としては、例えば、ルテニウムートリス型の遷移金属錯体、ルテニウムービス型の遷移金属錯体、オスミウムートリス型の遷移金属錯体、オスミウムービス型の遷移金属錯体、ルテニウムーシスージアクアアービビリル錯体、フタロシアニン、ポルフィリン等を挙げることができる。

【0094】4) 対向基板

この対向基板は、可視光領域の吸収が少なく、かつ導電性を有することが好ましい。かかる基板には、酸化スズ膜、酸化亜鉛膜などが好ましい。

【0095】5) 導電膜

この導電膜は、例えば、白金、金、銀のような金属から形成することができる。

【0096】この太陽電池は、例えば、以下に説明する方法で製造される。

【0097】まず、光受光面を有する基板と、前記基板の内面に形成される透明導電膜と、前記透明導電膜に形成され、かつ表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板及び前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜を有する対向電極とを備える電池ユニットを組み立てる。

【0098】次いで、ゲル状電解質前駆体組成物である本発明に係る電解質組成物を、前記基板と前記対向基板の間に存在する間隙に注入する。ひきつづき、電池ユニットを密封した後、前記ゲル状電解質前駆体組成物をゲル化させることにより本発明に係る光増感型太陽電池を得る。

【0099】ゲル化の際に電池ユニットを加熱することが望ましい。加熱処理の温度は、50～200℃の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。熱処理温度を50℃未満にすると、オニウム塩架橋体の重合度が低下してゲル状にすることが困難になる可能性がある。一方、熱処理温度が200℃を超

えると、色素の分解が起こりやすくなる。より好ましい範囲は、70～150℃である。

【0100】以上説明した本発明に係る電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Aを含む化合物とを具備する。このような電解質組成物は、ヨウ素(I_2)の存在下で重合体を生成してゲル化することができる。

【0101】ゲル化剤となる重合体の合成方法として、少量の触媒の存在下でモノマーをラジカルまたはイオンの連鎖反応で重合させる方法が知られている。しかしながら、可逆的な酸化還元対を含む電解質、特にヨウ素を含む電解質の存在下では、ラジカル発生剤およびアニオン重合開始剤は効力を発揮しないため、連鎖反応的な重合は生じない。このようなモノマーとしては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。また、他の合成方法として、エステル交換反応に代表されるような小分子副生成物である水、アルコールなどを除去しながら重合がなされる方法がある。ポリエステル、ポリアミドなどがこの方法で合成される。しかしながら、重合反応の際に生成する副生成物は、電解質及び色素分子に悪影響を及ぼす。

【0102】本発明に係る電解質組成物によれば、前記元素A含有化合物とハロゲン含有化合物との付加反応によりゲル化剤となる重合体を合成することができるため、ヨウ素及びイオン性媒体の存在下で重合体を形成することができ、ゲル状態に変換することができる。従って、ゲル化の際に副生成物が生成せず、しかも少量(数%)の重合体で電解質組成物をゲル化させることができるため、ゲル電解質の導電性を向上することができる。

【0103】さらに、本発明に係る電解質組成物は、新規な電解質を含有しているため、ゲル電解質の組成が変質するのを抑制することができる。

【0104】本発明に係る電解質組成物をn型半導体電極と導電膜との間に存在する空隙に注入すると共にn型半導体電極に浸透させた後、ゲル化させることにより得られるゲル電解質を備える光増感型太陽電池は、以下の(1)～(8)に説明する効果を奏することができる。

【0105】(1)液状電解質を備える光増感型太陽電池に比べて、シールドを容易に行うことができる。

【0106】(2)n型半導体電極は表面に凹凸を有するが、このn型半導体電極とゲル電解質との接合界面が

熱サイクルで剥離するのを抑制することができるため、ゲル電解質を熱サイクルにおける緩衝層として機能させることができる。

【0107】(3)ヨウ素の存在下で電解質組成物をゲル化させることができるため、可逆的な酸化還元対として I_3^-/I^- を使用することが可能である。

【0108】(4)n型半導体電極の細孔中にゲル状電解質が存在するため、n型半導体電極と電解質との接触面積を高くすることができる。その結果、太陽電池の電気抵抗を低くすることができる。

【0109】(5)ゲル化剤となる重合体を付加反応により合成することができるため、合成時に副生成物が生じるのを回避することができる。また、少量の重合体でゲル化を生じさせることができる。その結果、ゲル電解質の電気伝導性を高くすることができる。

【0110】(6)本発明に係る太陽電池は、新規な電解質を含有するため、太陽電池を長期間に亘って使用したり、太陽電池の温度が太陽光の照射により上昇した際にも、ゲル電解質の組成を安定に保つことができる。

【0111】(7)前記(4)～前記(6)により太陽電池のエネルギー変換効率を向上することができる。

【0112】(8)前記元素Aを含有する化合物と前記ハロゲン含有化合物は、付加反応により重合されて化学的に結合される。このため、太陽電池の温度が太陽光の照射で50～70℃程度に上昇した際にゲル状電解質に相転移が生じるのを回避することができる。その結果、温度上昇時の液漏れを防止することができると共に、温度上昇時にも高いエネルギー変換効率を維持することができる。

【0113】(9)本発明に係る太陽電池は色素によって着色された光を透過する基板となる。また、光透過性の特徴から携帯情報端末の液晶またはEL表示上部に太陽電池セルを組み込むこともできる。

【0114】本発明に係る太陽電池に使用される電解質組成物において、前記元素A含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、前記ハロゲン含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、前記元素A含有化合物及び前記ハロゲン含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物をそれぞれ使用することによって、元素A含有化合物とハロゲン含有化合物の付加反応並びに前記付加反応により形成された重合体間の物理的な相互作用によって電解質組成物をゲル化することができるため、電解質中の重合体量を低減することができる。その結果、ゲル電解質の電気伝導性を向上することができるため、太陽電池のエネルギー変換効率を高くすることができる。また、前記元素A含有化合物とハロゲン含有化合物が化学的な結合を介して重合されているため、太陽電池の温度が上昇し

たした際にゲル状電解質に相転移が生じるのを回避することができる。その結果、温度上昇時の液漏れが防止され、温度上昇時にも高いエネルギー変換効率が維持された太陽電池を実現することができる。

【0115】また、本発明に係る別の電解質組成物は、可逆的な酸化還元対を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の窒素含有基を有する化合物とを具備する。

【0116】このような電解質組成物を用いる光増感型太陽電池においては、ゲル電解質中のゲル化剤が、つまり前記窒素含有基を有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体が、太陽光を吸収するのを抑えることができるため、ゲル電解質の透明度を高くすることができる。従って、太陽電池に照射された太陽光のうちの光電変換に寄与する太陽光の割合を高くすることができると共に、前記オニウム塩の重合体が太陽光により劣化するのを抑制することができるため、太陽電池のエネルギー変換効率を高くすることができる。

【0117】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0118】（実施例1）平均一次粒径が30nmの高純度酸化チタン（アナターゼ）粉末に硝酸を添加した後、純水とともに混練し、さらに界面活性剤で安定化させたペーストを作製した。ガラス基板上に形成された緻密な部分の上にこのペーストをスクリーン印刷法で印刷し、温度450℃で熱処理を行うことにより、酸化チタン（アナターゼ）粒子からなる厚さ2μmのn型半導体電極を形成した。このスクリーン印刷と熱処理を複数回繰り返す、最終的にフッ素ドーブした酸化チタン導電膜2（透明導電膜2）上に厚さ8μmのアナターゼ相からなる酸化チタン粒子3からなるn型半導体電極4を形成した。このn型半導体電極4のラフネスファクターは1500であった。ラフネスファクターは、基板の投影面積に対する、窒素吸着量から求めた。

【0119】次いで、シス-ビス（シオシアナト）-N,N-ビス（2,2'-ジピリジル-4,4'-ジカルボン酸）-ルテニウム(II)二水和物の3×10⁻⁴M乾燥エタノール溶液（温度約80℃）に4時間浸漬したのち、アルゴン気流中で引き上げることにより、n型半導体電極4表面に色素であるルテニウム錯体を担持させた。

【0120】対向電極5として白金をつけたフッ素ドーブ酸化錫電極6（導電膜6）を形成したガラス基板7を、直径が15μmのスペーサーを利用して前述のn型半導体電極4を作製した基板1上に設置し、周囲を電解液注入口を残してエポキシ系樹脂8で固めて固定した。

【0121】得られた光電変換素子ユニットの断面を図1の（a）に示す。

【0122】1-メチル-3-ブロビルイミダゾリウムアイオダイドに、よう化テトラブロビルアンモニウム0.5M、よう化カリウム0.02M及びヨウ素0.09Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質10gに、Nを含有する化合物であるポリ（4-ビニルピリジン）0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0123】図1の（b）、（c）に示すように、光電変換素子ユニットの開口部に注入口9から電解質組成物10を注入し、電解質組成物10をn型半導体電極4に浸透させると共に、n型半導体電極4と酸化錫電極6（導電膜6）の間に注入した。

【0124】ひきつづき、図1の（d）に示すように、光電変換素子ユニットの開口部をエポキシ樹脂11で封口した後、60℃で30分間ホットプレートで加熱することにより、光電変換素子、つまり色素増感型太陽電池を製造した。得られた太陽電池の断面を図2に示す。

【0125】すなわち、ガラス基板1上には、透明導電膜2が形成されている。透明なn型半導体電極4は、前記透明導電膜2上に形成される。この半導体電極4は、微粒子3の集合体であるため、極めて表面積が大きい。また、前記半導体電極4の表面には色素が単分子吸着している。透明半導体電極4の表面は樹脂状構造のように自己相似性を持ったフラクタル形状とすることが可能である。対向電極5は、ガラス基板7と、前記ガラス基板7の表面のうち前記半導体電極4と対向する表面に形成された導電膜6とから構成される。ゲル状電解質10は、前記半導体電極4中の細孔に保持されると共に、前記半導体電極4と前記導電膜6との間に介在される。このような光増感型太陽電池では、前記ガラス基板1側から入射した光12をn型半導体電極4の表面に吸着されている色素が吸収した後、前記色素がn型半導体電極4へ電子を渡すと共に、前記色素がゲル状電解質10にホールを渡すことによって光電変換を行う。

【0126】（実施例2）1-メチル-3-ブロビルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質10gに、Nを含有する化合物であるポリ（4-ビニルピリジン）0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0127】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0128】（実施例3）1-メチル-3-ブロビルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解さ

せ、電解質を調製した。この電解質 10 g に、N を含有する化合物である 4, 4-ビビリジル 0.3 g を溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である 1, 2, 4, 5-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼンを 0.3 g 溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0129】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

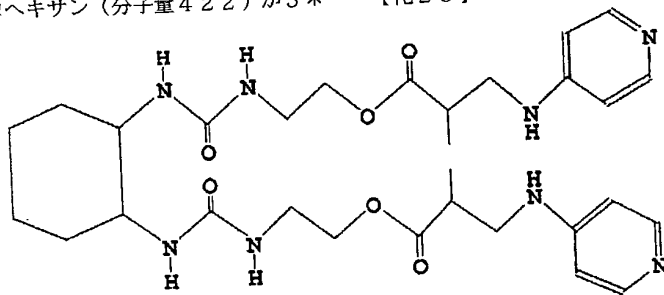
【0130】(実施例 4) 2-イソシアナトエチルメタクリレート 310.3 g (2 mol) とジアミノシクロヘキサン 114 g (1 mol) とを混合し、1 L のジクロロメタンに溶解させた。この溶液を攪拌しながら重合禁止剤を 3 g と触媒を加えた。これをエバポレータで減圧濃縮したところ 1, 2-ビス(メタクリロイルオキシエチルウレイド)シクロヘキサン(分子量 422)が 3 *

* 0.0 g 得られた。得られた物質を 211 g (0.5 mol) と 4-アミノビリジン 94 g (1 mol) を溶媒トルエン 1 L 中で混合した。その後、1 時間還流し、エバポレータで減圧濃縮したところ目的物 A を収率 70% で得た。目的物 A の化学式を下記化 26 式に示す。

【0131】化 26 に表わされる窒素含有有機物 0.1 g と、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド(電気伝導性物質) 10 g と、よう素 0.1 g と、1, 2, 4, 5-テトラキスブロモメチルベンゼン(ハロゲン含有化合物) 0.1 g とを混合し、溶液を調製したところ、溶液はゲル化しゲル状電解質組成物を得た。その後、このゲル状電解質組成物を 60 度で 10 分間加熱した。また、このゲル状電解質組成物は、80 度に加熱されてもゲル化状態が崩れなかったことを確認した。

【0132】

【化 26】



【0133】(実施例 5) 実施例 1 で説明したのと同様な電解質 10 g に、前述した化 16 で表わされ、R¹ がビリジル基で、R² がメチレンオキシドで、R³ が s-ブチル基で、R⁴ がオクタデシル基である化合物を 0.3 g を溶解させた。その後、その溶液に 1, 2, 4, 5-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼンを 0.3 g 溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0134】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0135】(実施例 6) 実施例 1 で説明したのと同様な電解質 10 g に、前述した化 17 で表わされ、R¹ がビリジル基で、R^{1'} がビリジル基で、R² がオキシドで、R³ が s-ブチル基で、R⁴ が s-ブチル基で、R⁵ がデシレンで、R⁶ がオキシドである化合物を 0.3 g を溶解させた。その後、その溶液にジブロモヘキサンを 0.3 g 溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0136】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0137】(実施例 7) 実施例 1 で説明したのと同様な電解質 10 g に、前述した化 18 で表わされ、R¹ が

ビリジル基で、R¹⁰ がオクチル基で、R¹¹ がカルボニルである化合物を 0.3 g を溶解させた。その後、その溶液に 1, 2, 4, 5-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼンを 0.3 g 溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0138】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0139】(実施例 8) 実施例 1 で説明したのと同様な電解質 10 g に、前述した化 19 で表わされ、R¹ がビリジル基で、R^{1'} がビリジル基で、R¹² がウンデシレンで、R¹³ がウンデシレンである化合物を 0.3 g を溶解させた。その後、その溶液にジヨードヘキサンを 0.3 g 溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0140】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例 1 と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0141】(実施例 9) 実施例 1 で説明したのと同様な電解質 10 g に、前述した化 20 で表わされ、R¹ がビリジル基で、R^{1'} がビリジル基で、R¹⁴ がカルボニルで、R¹⁵ がカルボニルで、R¹⁶ がデシレンで、R¹⁷ がデシレンである化合物を 0.3 g を溶解させた。その後、その溶液にジブロモヘキサンを 0.3 g 溶解させる

ことにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0142】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0143】(実施例10) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化21で表わされ、 R^1 がビリジル基で、 $R^{1'}$ がビリジル基で、 $R^{1''}$ がデシレンで、 $R^{1''}$ がデシレンである化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液にジプロモヘキサンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0144】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0145】(実施例11) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化22で表わされ、 R^1 がビリジル基で、 $R^{1'}$ がビリジル基で、 $R^{1''}$ がカルボニルで、 $R^{1''}$ がノニレンで、 $R^{1''}$ がカルボニルである化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液にジプロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0146】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0147】(実施例12) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに4,4'-ビリジルを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化16で表わされ、 R^1 が臭素で、 R^2 がメチレンオキシドで、 R^3 がスーブチル基で、 R^4 がオクタデシル基であるハロゲン含有化合物を0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0148】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0149】(実施例13) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにビリジルを0.3g溶解させた。その後、この溶液に、前述した化17で表わされ、 R^1 が臭素で、 $R^{1'}$ が臭素で、 R^2 がオキシドで、 R^3 がスーブチル基で、 R^4 がスーブチル基で、 R^5 がドデシレンで、 R^6 がオキシドであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0150】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0151】(実施例14) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにタービリジンを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化18で表わされ、 R^1 がヨウ素で、 $R^{1'}$ がオクチル基で、 $R^{1''}$ がカルボニル

であるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0152】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0153】(実施例15) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにビリジルを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化19で表わされ、 R^1 が臭素で、 $R^{1'}$ が臭素で、 $R^{1''}$ がウンデシレンで、 $R^{1''}$ がウンデシレンであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0154】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0155】(実施例16) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにビリジルを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化20で表わされ、 R^1 が臭素で、 $R^{1'}$ が臭素で、 $R^{1''}$ がカルボニルで、 $R^{1''}$ がカルボニルで、 $R^{1''}$ がデシレンで、 $R^{1''}$ がデシレンであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0156】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0157】(実施例17) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにタービリジンを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化21で表わされ、 R^1 が臭素で、 $R^{1'}$ が臭素で、 $R^{1''}$ がデシレンで、 $R^{1''}$ がデシレンであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0158】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0159】(実施例18) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにビリジルを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化22で表わされ、 R^1 が塩素で、 $R^{1'}$ が塩素で、 $R^{1''}$ がカルボニルで、 $R^{1''}$ がノニレンで、 $R^{1''}$ がカルボニルであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0160】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0161】(実施例19) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにPを含有する化合物であるポリビニルフェニルジフェニルホスフィン

り、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0162】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0163】(実施例20) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにPを含有する化合物である1, 5-ビス(ジフェニル)ホスフィノペンタンを0.3gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化物であるエビクロルヒドリンオリゴマーを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0164】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0165】(実施例21) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにSを含有する化合物であるポリビニルフェニルフェニルチオエーテルを0.1gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化物であるエビプロモヒドリンオリゴマを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0166】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0167】(実施例22) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにSを含有する化合物であるジエチルスルフィドを1gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化物であるエビプロモヒドリンオリゴマを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0168】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0169】(実施例23) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにNを含有する化合物であるポリビニルピリジンとPを含有する化合物であるポリビニルフェニルジフェニルホスフィンとの混合物0.3gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化物であるジヨウ化ブロパンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0170】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0171】(実施例24) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにNを含有する化合物であるポリビニルイミダゾールを0.3gを溶解させた。その後、この

溶液に、有機塩化物であるエビクロルヒドリンオリゴマーを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0172】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0173】(実施例25) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにポリアリルジメチルアミンを0.3gを溶解させた。その後、この溶液に1, 6-ジブロモヘキサンを0.5gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0174】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0175】(実施例26) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにNを含有する化合物であるポリベンゾイミダゾールを0.2gを溶解させた。その後、この溶液に、有機塩化物であるジクロロヘキサンと有機臭化物であるジブロモヘキサンとの混合物0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0176】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0177】(実施例27) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにポリジメチルアミノエチルメタクリレート0.2gを溶解させた。その後、この溶液に1, 6-ジブロモヘキサンを0.4gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0178】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0179】(実施例28) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにポリジアリルメチルアミンを0.2gを溶解させた。その後、この溶液に1, 6-ジブロモヘキサンを0.4gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0180】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0181】(実施例29) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにポリアリルアミンを0.2gを溶解させた。その後、この溶液に1, 6-ジブロモヘキサンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0182】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0183】(実施例30) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gにトリス-2アミノエチルアミンを0.2gを溶解させた。その後、この溶液に1,6-ジブロモヘキサンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0184】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0185】(実施例31) 99.5重量%の1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドと0.5重量%の水からなる混合溶剤に、ヨウ素0.09Mを溶解させた。得られた溶液10gにポリ(4-ビニルピリジン)0.2gを溶解させた後、1,6-ジブロモヘキサンを0.2g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0186】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0187】(実施例32) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにプロピレンカーボネートを添加し、得られた溶媒による化テトラプロピルアンモニウム0.5M及びヨウ素0.09Mを溶解させた。得られた溶液10gにポリ(4-ビニルピリジン)0.3gを溶解させた後、1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。この電解質組成物中のプロピレンカーボネートの含有量は、20重量%であった。

【0188】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0189】(実施例33) 1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイドによる化カリウム0.5M及びヨウ素0.09Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質10gに、Nを含有する化合物であるポリ(4-ビニルピリジン)0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0190】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0191】(実施例34) 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる溶媒に、ヨウ素0.09Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質

10gに、Nを含有する化合物であるポリ(4-ビニルピリジン)0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0192】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0193】(比較例1) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、自己組織化を起こす化合物であるポリアクリロニトリル0.2gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0194】前述した実施例1で説明したのと同様な光電変換素子ユニットの開口部に注入口から電解質組成物を注入し、電解質組成物をn型半導体電極に浸透させると共に、n型半導体電極と酸化錫電極(導電膜)の間に注入した。

【0195】ひきつづき、光電変換素子ユニットの開口部をエポキシ樹脂で封口した後、50℃で200分間ホットプレートで加熱することにより、光電変換素子、つまり色素増感型太陽電池を製造した。

【0196】(比較例2) アセトニトリルに、よう化リチウム0.5M及びヨウ素0.05Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質90重量%(90g)に10重量%(10g)のポリ(4-ビニルピリジン)(分子量が10000)を添加したところ、ポリ(4-ビニルピリジン)がアセトニトリルに溶解しなかったため、電解質組成物を得ることができなかった。

【0197】(比較例3) プロピレンカーボネートに、よう化リチウム0.5M及びヨウ素0.05Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質90重量%に10重量%(10g)のポリ(4-ビニルピリジン)(分子量が2000)を溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサンを10g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0198】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0199】得られた実施例1～34及び比較例1,3の太陽電池を分解し、電解質の状態を確認したところ電解質はゲル化していた。

【0200】また、実施例1～34及び比較例1,3の太陽電池について、擬似太陽光を100mW/cm²の強度で照射した際のエネルギー変換効率を求め、その結果を下記表1,2に示す。次いで、実施例1～34及び比較例1,3の太陽電池を100℃で1ヶ月間貯蔵した後、擬似太陽光を100mW/cm²の強度で照射した際のエネルギー変換効率を求め、これを貯蔵前のエネルギー変換効率と比較し、低下率が10%未満のものをAとし、低下率

10

20

30

40

50

が10～50%のものをBとし、低下率が50%を超えるものをCとし、その結果を下記表1、2に示す。 * 【0201】

* 【表1】

	元素A の種類	ハロゲン の種類	エネルギー 変換効率 (%)	エネルギー 変換効率 低下率
実施例1	N	Br	6	A
実施例2	N	Br	6	A
実施例3	N	Br	7	A
実施例5	N/化16	Br	6	A
実施例6	N/化17	Br	6	A
実施例7	N/化18	Br	7	A
実施例8	N/化19	I	6	A
実施例9	N/化20	Br	6	A
実施例10	N/化21	Br	7	A
実施例11	N/化22	Br	6	A
実施例12	N	Br/化16	7	A
実施例13	N	Br/化17	6	A
実施例14	N	I/化18	6	A
実施例15	N	Br/化19	7	A
実施例16	N	Br/化20	7	A
実施例17	N	Br/化21	7	A
実施例18	N	Cl/化22	5	A
実施例19	P	Br	8	B
実施例20	P	Cl	8	B
実施例21	S	Br	7	B
実施例22	S	Br	8	B
実施例23	N, P	I	7	B
実施例24	N	Cl	7	A
実施例25	N	Br	9	A
実施例26	N	Br, Cl	7	A
実施例27	N	Br	9	A
実施例28	N	Br	8	A
実施例29	N	Br	6	A
実施例30	N	Br	7	A

※ ※ 【表2】

【0202】

	元素A の種類	ハロゲン の種類	エネルギー 変換効率 (%)	エネルギー 変換効率 低下率
実施例31	N	Br	10	A
実施例32	N	Br	5	A
実施例33	N	Br	6	A
実施例34	N	Br	6	A
比較例1	—	—	4	C
比較例3	—	—	4	C

【0203】表1、2から明らかなように、実施例1～34の太陽電池は、比較例1、3の太陽電池に比べて、エネルギー変換効率が高く、かつ温度上昇によるエネルギー変換効率の低下率を小さいことがわかる。

【0204】なお、前述した実施例においては、n型半導体電極側から太陽光を入射させる例を説明したが、対向電極側から太陽光を入射させる構成の太陽電池にも同様に適用することができる。

【0205】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、湿式の光増感型太陽電池並びに全固体光増感型太陽電池

40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の色素増感型太陽電池の製造工程を示す模式図。

【図2】実施例1の色素増感型太陽電池を示す断面図。

【符号の説明】

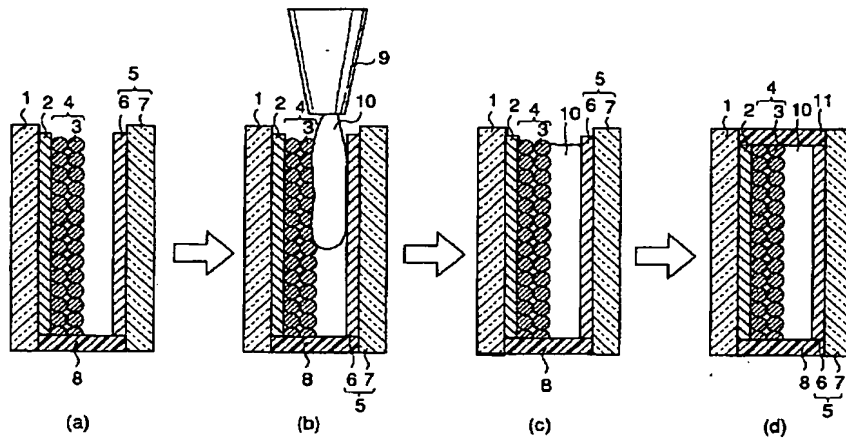
1…ガラス基板、

2…透明導電膜、
4…半導体電極、
5…対向電極、
6…導電膜、

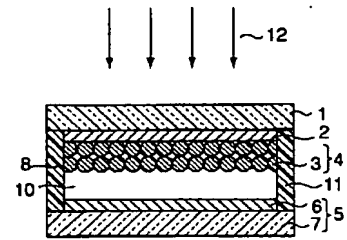
* 7…ガラス基板、
10…ゲル状電解質、
12…入射光。

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 米津 麻紀
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 早瀬 修二
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

THIS PAGE LEFT BLANK